

2/7/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008714914

WPI Acc No: 1991-218933/199130

**Catalyst prepn. for olefin polymerisation - involves heat-stirring magnesium complex cpd. in presence of nonionic surfactant, cooling and treating with titanium halide, etc.**

Patent Assignee: CHISSO CORP (CHCC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3140308	A	19910614	JP 89280463	A	19891027	199130 B

Priority Applications (No Type Date): JP 89280463 A 19891027

Abstract (Basic): JP 3140308 A

Prepn. of catalyst for olefin polymerisation comprises: (1) formation of a suspension by heat-stirring a complex cpd. prepd. by reaction of Mg cpd. and alcohols in an inactive organic solvent, at the mg. pt. or higher in the presence of a nonionic surfactant; (2) rapid-cooling of the suspension for prodn. of a spheroidal solid component without substantial evapn. of alcohol; and (3) treatment of the solid component, using Ti halide and electron releasing cpd..

Mg cpd. is anhydrous  $MgCl_2$  and the alcohols are methanol or ethanol. The inactive organic solvent is aliphatic hydrocarbon (e.g. hexane or heptane), aromatic hydrocarbon (e.g. benzene or toluene), or halogenated hydrocarbon (e.g. 1,2-dichloroethane). The surfactant is sorbitan trioleate, sorbitan tristearate, sorbitan monooleate, diethylene glycol monostearate or sorbitan monolaurate. Ti halide is  $TiCl_4$ . Electron releasing cpd. is an ester (e.g. di-n-butylphthalate, or di-i-butyl phthalate).

USE/ADVANTAGE - Used as catalytic component for olefin-polymerisation.

In an example, of the prepn. of a solid catalytic component, kerosine (467ml), Sumoyl p-55 (RTM) (233ml), anhydrous  $MgCl_2$  (14.3g), dried ethanol (35.2ml), Emasol S-20 (RTM) (sorbitan distearate) (6g) and diisobutyl phthalate (DBP) (5.8ml) are stirred at 100deg.C, and cooled at -30 deg.C with hexane (2l) to obtain solid component (45g). Composite of the solid is  $MgCl_2$ -4EtOH-0.13DBP. The solid (15g) is dried for 155 hrs. with N (2l/min. to form dried solid with formula  $(MgCl_2-1.5 EtOH-0.13DBP)$ . The dried solid (5g),  $TiCl_4$ , (40ml) and purified, 1, 2-dichloro ethane (60ml) are stirred at 100deg.C and reacted with addn. of diisobutylphthalate (1.7ml). With decantation of liq. phase,  $TiCl_4$  (40ml), and 1, 2-dichloroethane (60ml) were added and heated at 100deg.C for 1 hr. to obtain solid catalyst. (11pp

Dwg.No.0/0)

Derwent Class: A17

International Patent Class (Additional): C08F-004/65; C08F-010/00

?

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03140308 A

(43) Date of publication of application: 14.06.1991

(51) Int. Cl. C08F 10/00  
C08F 4/654

(21) Application number: 01280463  
(22) Date of filing: 27.10.1989

(71) Applicant: CHISSO CORP  
(72) Inventor: MIYA SHINYA  
ONO KATSUHIKO

(54) PREPARATION OF POLYMERIZATION  
CATALYST FOR POLYOLEFIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject highly strong and active catalyst comprising porous spherical particles by stirring the complex compound of a Mg compound with an alcohol in the presence of a surfactant in a solvent at a temperature of  $\geq$  the melting point, rapidly cooling the stirred suspension, drying the resultant solid particles and subsequently treating the dried solid particles with a halogenated Ti and an electron-donor.

CONSTITUTION: A magnesium compound (e.g. magnesium chloride) and an alcohol (e.g. ethanol) are reacted with each other in an inactive organic solvent (e.g. hexane) to prepare a complex compound, which is heated and stirred in the presence of a nonionic surfactant at a temperature range of  $\geq$  the melting point to give a suspension solution. The suspension solution is rapidly cooled to form a spherical solid component without the evaporation of the alcohol. The solid component is partially dried and subsequently treated with titanium halide (e.g. titanium tetrachloride) and an electron donor (e.g. isobutyl phthalate) to provide the objective polymerization catalyst component.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3140308号

(P3140308)

(45) 発行日 平成13年 3 月 5 日 (2001. 3. 5)

(24) 登録日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 2 M 3/155

H 0 2 M 3/155

X

B

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-241508

(22) 出願日 平成 6 年10月 5 日 (1994. 10. 5)

(65) 公開番号 特開平8-107669

(43) 公開日 平成 8 年 4 月23日 (1996. 4. 23)

審査請求日 平成10年 7 月24日 (1998. 7. 24)

(73) 特許権者 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 八村 健二

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(72) 発明者 石川 光利

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74) 代理人 100075502

弁理士 倉内 義朗

審査官 佐々木 一浩

(56) 参考文献 特開 平 1 - 295665 (J P, A)

特開 平 3 - 226271 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 昇圧型チョップレギュレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スイッチングトランジスタを用いてインダクタに流れる電流をスイッチングすることにより直流入力を昇圧すると共に、昇圧され平滑化された直流出力の電圧に基づいて前記スイッチングを制御することにより前記直流出力の電圧を安定化する昇圧型チョップレギュレータにおいて、

前記直流出力を動作電源として、前記スイッチングを制御する制御回路と、

前記直流入力を動作電源として、前記直流入力電圧より低い電圧範囲で動作する発振回路と、

前記直流入力によって動作し、前記直流出力の電圧が前記制御回路が動作可能となる電圧より低いときには、前記発振回路の出力でもって前記スイッチングトランジスタに前記スイッチングを行わせ、前記直流出力の電圧が

前記制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、前記制御回路の出力でもって前記スイッチングトランジスタに前記スイッチングを行わせる切換回路とを備え、

前記発振回路が、直列接続された 2 つのインバータからなり、前記切換回路が、オン時には前記発振回路へ動作電源として前記直流入力を供給し、オフ時には前記発振回路への前記直流入力の供給を停止する PNP トランジスタを備えていることを特徴とする昇圧型チョップレギュレータ。

【請求項 2】 前記切換回路は、前記直流出力の電圧が前記制御回路が動作可能となる電圧より低いときには、前記発振回路に前記直流入力を動作電源として与えると共に前記制御回路の出力を前記スイッチングトランジスタのベースに導くことを停止し、前記直流出力の電圧が

前記制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、前記発振回路に前記直流入力を動作電源として与えることを停止すると共に前記制御回路の出力を前記スイッチングトランジスタのベースに導くことを特徴とする請求項1記載の昇圧型チョップレギュレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インダクタに流れる電流をスイッチングすることにより、直流入力の昇圧を行う昇圧型チョップレギュレータに係り、より詳細には、スイッチング開始時には直流入力によって動作する発振回路を用いてスイッチングを行い、昇圧された直流出力が得られたときには、直流出力によって動作する制御回路を用いてスイッチングを制御する昇圧型チョップレギュレータに関する。

【0002】

【従来の技術】入力される直流をスイッチングすることにより、昇圧された直流出力を得るための昇圧型チョップレギュレータとして、図3に示す従来技術がある。

【0003】この従来技術においては、ダーリントン接続されたスイッチングトランジスタ2のオンとオフとを繰り返すことにより、昇圧を行っている。すなわち、スイッチングトランジスタ2がオンしているときには、直流源1からの電流がインダクタLに流れ、インダクタLにエネルギーが蓄えられる。そしてスイッチングトランジスタ2がオフとなったときには、蓄えられたエネルギーによってインダクタLに逆起電力が発生する。インダクタLに発生した逆起電力は、直流源1の電圧に加算され、ダイオードDを介してコンデンサC2を充電する。上記動作が繰り返されることによって、負荷7には、コンデンサC2により平滑された直流出力が供給される。

【0004】一方、平滑された直流出力は2つの抵抗R1、R2によって分圧され、分圧された電圧は、誤差増幅器4において基準電圧 $r_{ef}$ と比較される。このため誤差増幅器4の出力には、分圧された電圧と基準電圧 $r_{ef}$ との差異に対応した電圧が現れ、PWMコンパレータ3のプラス入力に与えられる。また発振回路5は三角波を発生しており、発生した三角波をPWMコンパレータ3のマイナス入力に送出している。このためPWMコンパレータ3においては、誤差増幅器4の出力と三角波とのレベルが比較される。

【0005】その結果、誤差増幅器4の出力が三角波のレベルより高くなる期間では、PWMコンパレータ3からHレベルが出力される。また誤差増幅器4の出力が三角波のレベルより低くなる期間では、PWMコンパレータ3からLレベルが出力される。またスイッチングトランジスタ2は、PWMコンパレータ3の出力がHレベルとなるときのオンとなり、PWMコンパレータ3の出力は、誤差増幅器4の出力に対応して、Hレベルとなる期間とLレベルとなる期間との比率が変化する。この結

果、負荷7に与えられる直流出力は、抵抗R1、R2の分圧比によって決定される電圧に安定化されることとなる。

【0006】なお、コンデンサC1は、直流源1である乾電池が消耗したときにも、インダクタL側から直流源1を見たときの内部抵抗の上昇を防止する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記構成を、近年需要が急増している携帯型の電子機器に適用しようとする場合には、携帯型電子機器の電源が電池であることに起因する問題が生じていた。

【0008】すなわち、携帯型電子機器においてもマイクロコンピュータを搭載することが一般的な技術となっており、搭載されるマイクロコンピュータには、3V程度の電源電圧で動作する素子が採用される。このため携帯型電子機器を乾電池で動作させる場合では、2個以上の乾電池を用いた構成とする必要がある。しかし乾電池を2個用いると重量が増加するため、乾電池の個数を1個に減らす場合には、乾電池の電圧を昇圧しなければならない。

【0009】しかし、図3に示す従来技術は、回路を構成する素子にバイポーラトランジスタを使用する関係から、スイッチングを制御する制御回路6は、入力電圧が3Vより低くなると動作しない。そのため、図4の破線31に示すように、入力電圧が3V以上となる電圧範囲においてのみ所定の出力電圧が得られるに過ぎず、1つの乾電池を電源とする機器の昇圧を行う場合には、適用できないという問題を生じていた。

【0010】また、図3に示す制御回路6とスイッチングトランジスタ2とをMOSトランジスタを用いて構成する場合には、1V程度の入力電圧で動作可能であり、1つの乾電池を電源として昇圧を行うことが可能である。しかし、この場合には、昇圧した直流出力の電力が微小範囲に限定されている。そのため、ランプの点灯あるいはモータの駆動等の、負荷容量が大きな機器には適用することが困難となっていた。

【0011】本発明は上記課題を解決するため創案されたものであって、請求項1記載の発明の目的は、低電圧で動作可能な発振回路によってスイッチングを開始させ、このスイッチングにより昇圧された直流出力でもって制御回路を動作させることにより、出力電力を大きくした場合にも、低い入力電圧で動作させることのできる昇圧型チョップレギュレータを提供することにある。

【0012】また請求項2記載の発明の目的は、制御回路が動作を行っているときには、スイッチングを開始させる発振回路への動作電源の供給を停止することにより、スイッチング効率を高めることのできる昇圧型チョップレギュレータを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため

請求項１記載の発明に係る昇圧型チョップレギュレータは、スイッチングトランジスタを用いてインダクタに流れる電流をスイッチングすることにより直流入力を昇圧すると共に、昇圧され平滑化された直流出力の電圧に基づいて前記スイッチングを制御することにより前記直流出力の電圧を安定化する昇圧型チョップレギュレータに適用し、前記直流出力を動作電源として、前記スイッチングを制御する制御回路と、前記直流入力を動作電源として、前記直流入力の電圧より低い電圧範囲で動作する発振回路と、前記直流入力によって動作し、前記直流出力の電圧が前記制御回路が動作可能となる電圧より低いときには、前記発振回路の出力でもって前記スイッチングトランジスタに前記スイッチングを行わせ、前記直流出力の電圧が前記制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、前記制御回路の出力でもって前記スイッチングトランジスタに前記スイッチングを行わせる切換回路とを備え、前記発振回路が、直列接続された２つのインバータからなり、前記切換回路が、オン時には前記発振回路へ動作電源として前記直流入力を供給し、オフ時には前記発振回路への前記直流入力の供給を停止するPNPトランジスタを備えた構成としている。

【００１４】また請求項２記載の発明に係る昇圧型チョップレギュレータは、前記切換回路を、前記直流出力の電圧が前記制御回路が動作可能となる電圧より低いときには、前記発振回路に前記直流入力を動作電源として与えると共に前記制御回路の出力を前記スイッチングトランジスタのベースに導くことを停止し、前記直流出力の電圧が前記制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、前記発振回路に前記直流入力を動作電源として与えることを停止すると共に前記制御回路の出力を前記スイッチングトランジスタのベースに導く構成としている。

【００１５】

【００１６】

【作用】請求項１記載の発明の作用を以下に示す。

【００１７】制御回路の動作電源は、スイッチングすることにより得られる直流出力となっている。このため制御回路は、スイッチング開始時では動作しない。一方、発振回路は、直流入力を動作電源とし、直流入力の電圧より低い電圧範囲で動作する。また切換回路は、直流出力の電圧が制御回路が動作可能となる電圧より低いとき、つまりスイッチングを開始するときには、発振回路の出力でもってスイッチングトランジスタにスイッチングを行わせる。このスイッチングによって直流出力の電圧が上昇する。

【００１８】そして直流出力の電圧が制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、制御回路の出力でもってスイッチングトランジスタにスイッチングを行わせる。そのため、このとき以後、スイッチングの制御は直流出力の電圧を安定化させる制御となつて、直流出

力の電圧は安定化される。また制御回路は、昇圧された直流出力により動作するので、スイッチングトランジスタを駆動する電流容量は大きくなる。

【００１９】請求項２記載の発明の作用を以下に示す。

【００２０】切換回路は、直流出力の電圧が制御回路が動作可能となる電圧より低いときには、発振回路に直流入力を動作電源として与え、直流出力の電圧が制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、発振回路に直流入力を動作電源として与えることを停止する。

【００２１】すなわち、発振回路は、直流出力の電圧が低く、制御回路が動作不能である期間においてのみ電力を消費するに過ぎず、制御回路が動作可能となり、所定の昇圧動作が行われる期間では電力を消費しない。

【００２２】

【００２３】

【実施例】以下に、本発明の一実施例について図面を参照しつつ説明する。

【００２４】図１は、本発明に係る昇圧型チョップレギュレータの一実施例の電氣的接続を示す回路図である。なお、図１における構成が図３における構成と同一となるブロックおよび素子については、図３において付与した符号と同一符号を付与している。

【００２５】本実施例は、大別すると、直流源１ａ、コンデンサＣ１、インダクタＬ、ダイオードＤ、コンデンサＣ２、スイッチングトランジスタ２、制御回路６、切換回路８、および発振回路９によって構成されている。また回路構成としての部品点数を削減する目的から、スイッチングトランジスタ２、制御回路６、切換回路８、および発振回路９は、一体集積化されたＩＣとなっている。

【００２６】なお、スイッチングトランジスタ２および制御回路６は、従来技術と構成が同一となっている。そのため制御回路６は、３Ｖ程度の電圧が動作可能な最低電圧となっている。また制御回路６には、動作電源として、直流出力２２が与えられている。その結果、制御回路６は、スイッチングトランジスタ２のスイッチングが開始され、直流出力２２の電圧が３Ｖ以上となったとき、動作可能となる。

【００２７】直流源１ａは、１つの乾電池を用いた電源となっている。従つて、この直流源１ａから供給される直流入力２１の電圧は、約１．５Ｖとなる。

【００２８】発振回路９は、直流入力２１を動作電源とするＣＲ発振回路であり、直流入力２１の電圧より低い電圧範囲で動作するブロックとなっている。詳細には、切換回路８内のトランジスタＱ１のコレクタから出力される電流を電源として動作するブロックとなっており、低い電圧範囲で動作する２つのインバータ１１、１２、抵抗Ｒ６、およびコンデンサＣ３を備えている。

【００２９】２つのインバータ１１、１２は直列に接続されており、インバータ１１の入力と出力とは抵抗Ｒ６

によって接続されている。またインバータ11の入力とインバータ12の出力とはコンデンサC3を介して接続されている。またインバータ12の出力は、スイッチングトランジスタ2のベースに導かれている。なお、インバータ12の出力は、動作電源が供給されないとき、つまりトランジスタQ1がオフとなるときにはハイ・インピーダンスとなる。

【0030】切換回路8は、直流入力21を電源として動作するブロックとなっており、直流出力22の電圧が、制御回路6が動作可能となる電圧より低いときには、発振回路9の出力でもってスイッチングトランジスタ2にスイッチングを行わせる。また直流出力22の電圧が、制御回路6が動作可能となる電圧より高くなったときには、制御回路6の出力でもってスイッチングトランジスタ2にスイッチングを行わせる。

【0031】この切換回路8は、3つのトランジスタQ1～Q3、3つの抵抗R3～R5、ツェナーダイオードZD、およびANDゲート10を備えている。またANDゲート10は、電流モードで動作する構成となっており、電流が流れるときにはHレベルとして認識し、電流が流れないときにはLレベルとして認識する。また制御回路6の出力電流については、その電流値を、減ずることなくスイッチングトランジスタ2に出力する。また出力がLレベルとなるときには、出力インピーダンスは、発振回路9の出力に影響しないインピーダンスとなる。

【0032】このため切換回路8は、直流出力22の電圧が制御回路6が動作可能となる電圧より低い場合には、トランジスタQ1をオンとすることにより、直流入力21を動作電源として発振回路9に与える。またANDゲート10の一方の入力101をLレベルとすることによって、ANDゲート10の出力をLレベルに固定し、制御回路6の出力をスイッチングトランジスタ2のベースに導くことを停止する。

【0033】そして直流出力22の電圧が、制御回路6が動作可能となる電圧より高くなったときには、トランジスタQ1をオフとすることにより、発振回路9に直流入力21を動作電源として与えることを停止する。また入力101をHレベルとすることにより、制御回路6の出力を、ANDゲート10を介して、スイッチングトランジスタ2のベースに導く。

【0034】回路構成をより詳細に説明すると、直流入力21は、トランジスタQ1のエミッタとトランジスタQ2のエミッタとに導かれている。またトランジスタQ2のコレクタは、トランジスタQ1のベースに導かれると共に、抵抗R3を介して接地されている。またトランジスタQ2のベースはトランジスタQ3のコレクタに接続されており、トランジスタQ3のエミッタは接地されている。

【0035】またトランジスタQ3のベースは、抵抗R5を介して接地されると共に、抵抗R4の一方の端子に

接続されている。また抵抗R4の他方の端子は、ツェナーダイオードZDのアノードに接続されており、ツェナーダイオードZDのカソードには直流出力22が与えられている。そしてツェナーダイオードZDのアノードは、ANDゲート10の一方の入力101となっており、ANDゲート10の他方の入力には、制御回路6の出力が導かれている。

【0036】図2は、本実施例における主要信号の波形を示すタイミングチャートであり、必要に応じて同図を参照しつつ、実施例の動作を以下に説明する。

【0037】直流源1aから電流の供給が開始されたとき（時刻T1）には、直流出力22の電圧は0Vである。従って制御回路6は動作しない。またツェナーダイオードZDには電流が流れないことから、トランジスタQ3はオフであり、従ってトランジスタQ2もオフとなる。この結果、トランジスタQ1には、抵抗R3を介してベース電流が流れる。また入力101の電流値が0であり、電流モードとしてLレベルであることから、ANDゲート10の出力は、所定値以上のインピーダンスを有するLレベルとなる。

【0038】この結果、発振回路9には、トランジスタQ1を介して直流入力21が供給されるので、発振回路9は発振動作を開始する。そして発振回路9が発振動作を開始したときには、発振回路9が送出する発振パルスP1、・・・によって、スイッチングトランジスタ2はスイッチングを開始する。このため直流出力22の電圧は上昇を始める。

【0039】直流出力22の電圧が、制御回路6が動作可能となる電圧まで上昇したとき（時刻T2）には、ツェナーダイオードZDに電流が流れる。このためトランジスタQ3がオンとなり、トランジスタQ2がオンとなる。その結果、トランジスタQ1がオフとなって、発振回路9には直流入力21が供給されなくなる。このためインバータ12の出力はハイ・インピーダンスとなり、発振回路9は、スイッチングトランジスタ2から切り離される。

【0040】また制御回路6は、時刻T2以後では、直流出力22の電圧が3V以上であるので、既に発振を開始している。またANDゲート10の入力101には、時刻T2以後に電流が流れ、電流モードとしてHレベルとなる。このため制御回路6の出力が、ANDゲート10を介してスイッチングトランジスタ2に導かれる。つまりスイッチングトランジスタ2のベースには、ANDゲート10を介して、制御回路6が出力する電流としてのパルスP2、・・・が与えられることになる。

【0041】このとき（時刻T2）以後、スイッチングトランジスタ2は、制御回路6によってスイッチングが制御されることになる。そのため直流出力22の電圧は、誤差増幅器4によって基準電圧 $v_{ref}$ と比較され、誤差に対応した電圧がPWMコンパレータ3に送出され

る。そしてPWMコンパレータ3により、誤差に対応したスイッチングの制御が行われることとなる。その結果、直流出力22の電圧は、2つの抵抗R1、R2の分圧比によって定まる電圧に安定化される。

【0042】またANDゲート10を介して導かれる制御回路6の出力電流は、制御回路6が3V以上の電圧で動作した出力電流であるので、スイッチングトランジスタ2を十分に駆動する電流値となる。このため直流出力22は、負荷7の消費電力が多い場合でも、その消費電力に対応した電力となる。

【0043】以上説明したことから、直流源1aの電圧と直流出力22の電圧との関係は、図4の32により示す関係となつて、直流源1aの電圧が1V以上の電圧範囲では、所定の出力電圧が負荷7に供給されることになる。

【0044】

【発明の効果】請求項1記載の発明に係る昇圧型チョップレギュレータは、昇圧され平滑化された直流出力の電圧に基づいてスイッチングを制御する昇圧型チョップレギュレータに適用している。そして直流出力を動作電源としてスイッチングを制御する制御回路と、直流入力を動作電源として、直流入力の電圧より低い電圧範囲で動作する発振回路と、直流入力によって動作し、直流出力の電圧が制御回路が動作可能となる電圧より低いときには、発振回路の出力でもってスイッチングトランジスタにスイッチングを行わせ、直流出力の電圧が制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、制御回路の出力でもってスイッチングトランジスタにスイッチングを行わせる切換回路とを備え、かつ、発振回路が、直列接続された2つのインバータからなり、切換回路が、オン時には発振回路へ動作電源として前記直流入力を供給し、オフ時には発振回路への直流入力の供給を停止するPNPトランジスタを備えている。そのためスイッチング開始時は、低電圧で動作可能な発振回路によってスイッチングが開始され、このスイッチングにより昇圧された直流出力でもって制御回路が動作するので、出力電力を大きくした場合にも、低い入力電圧で動作させるこ

とができるものである。

【0045】また請求項2記載の発明に係る昇圧型チョップレギュレータは、切換回路を、直流出力の電圧が、制御回路が動作可能となる電圧より低いときには、発振回路に直流入力を動作電源として与えると共に制御回路の出力をスイッチングトランジスタのベースに導くことを停止し、直流出力の電圧が制御回路が動作可能となる電圧より高くなったときには、発振回路に直流入力を動作電源として与えることを停止すると共に制御回路の出力をスイッチングトランジスタのベースに導く構成としている。そのため発振回路は、直流出力の電圧が低く、制御回路が動作不能である期間においてのみ電力を消費するに過ぎず、制御回路が動作可能となり、所定の昇圧動作が行われる期間は電力を消費しないことから、スイッチング効率を高めることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る昇圧型チョップレギュレータの一実施例の電気的接続を示す回路図である。

【図2】実施例の主要信号の波形を示すタイミングチャートである。

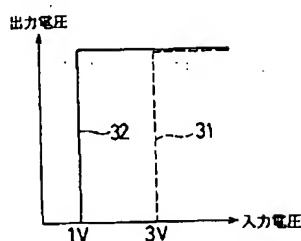
【図3】従来技術の電気的接続を示す回路図である。

【図4】実施例および従来技術における入力電圧と出力電圧との関係を示す説明図である。

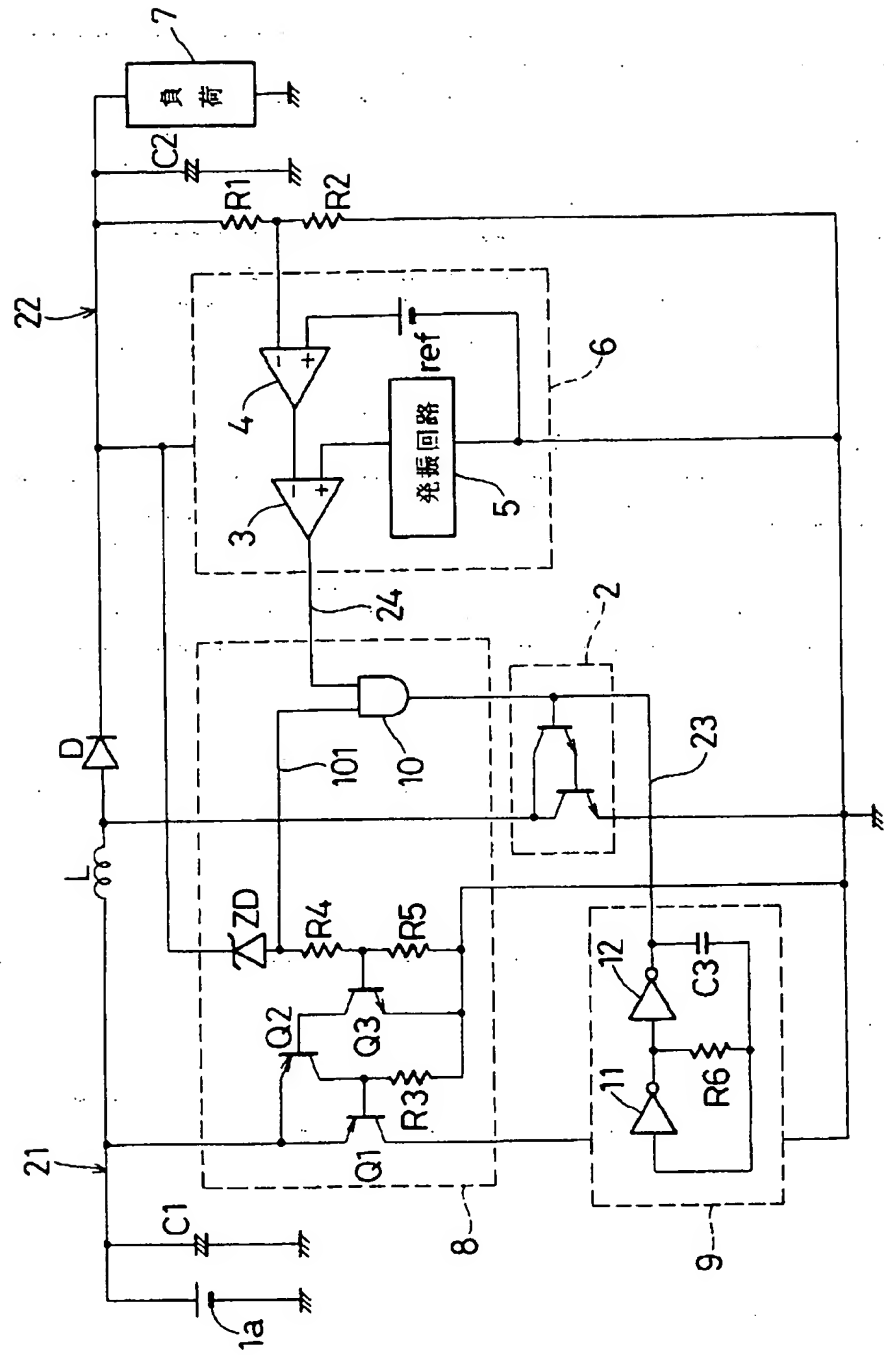
【符号の説明】

- 1, 1a 直流源
- 2 スwitchングトランジスタ
- 3 PWMコンパレータ
- 4 誤差増幅器
- 5 発振回路
- 6 制御回路
- 8 切換回路
- 9 発振回路
- 21 直流入力
- 22 直流出力
- L インダクタ
- ref 基準電圧

【図4】

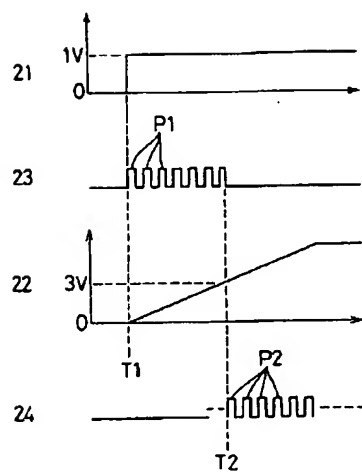


【图1】

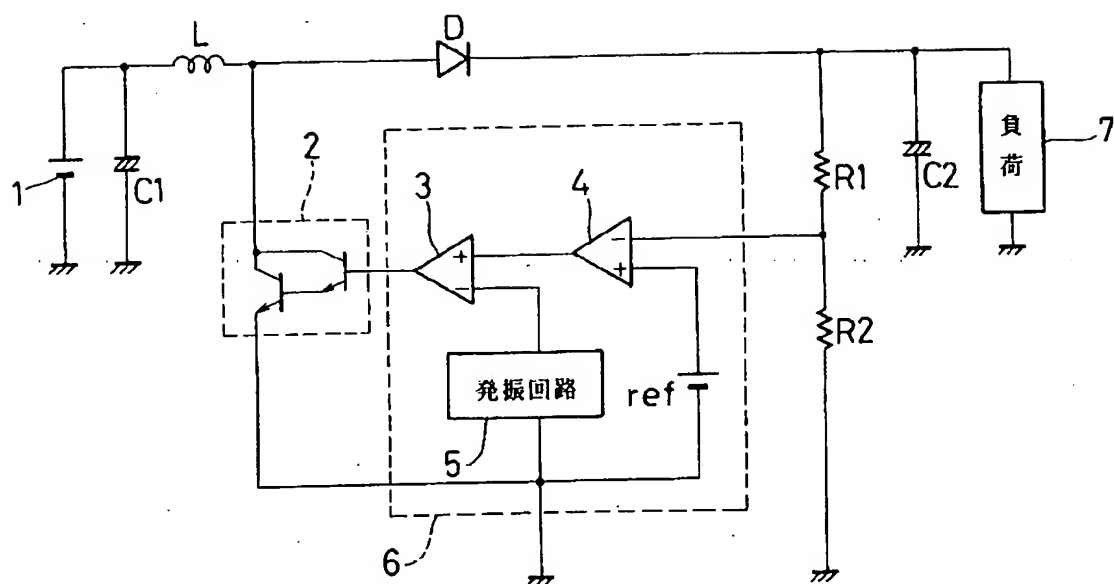




【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H02M 3/155

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-140308

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月14日

C 08 F 10/00  
4/654

M F G

8016-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィン用重合触媒の製法

⑯ 特 願 平1-280463

⑰ 出 願 平1(1989)10月27日

⑱ 発 明 者 宮 新 也 千葉県市原市五井2533番地50号  
 ⑱ 発 明 者 大 野 勝 彦 千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地2号  
 ⑲ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 佐々井 弥太郎 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリオレフィン用重合触媒の製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その熔融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの実質的な蒸発なしに球形固体成分を得た後、該固体成分を部分的に乾燥し、しかる後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することを特徴とするオレフィン重合用触媒成分の製法。

(2) マグネシウム化合物とアルコール類の不活性有機溶媒中での反応を電子供与体の存在下に行っている特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(3) マグネシウム化合物-アルコール錯体の組成が一般式、

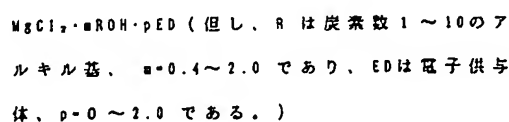


ルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)

である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(4) 該急冷が、アルコールの実質的な蒸発を伴わず、しかも該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させることにより行い、出発原料のマグネシウム化合物-アルコール錯体と同じ組成(一般式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH} \cdot p\text{ED}$ 、但し、Rは炭素数1 $\sim$ 10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 6.0$ であり、EDは電子供与体 $p=0 \sim 2.0$ である。)を有する球形固体成分を得る特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(5) 部分的に乾燥した後の固体成分の組成が一般式、



である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(6) 乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応を

該ハロゲン化チタン中のTiと該固体成分中の $MgCl_2$ とのモル比が1~100、-20~200℃で5分~8時間反応させる特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(7) 乾燥固体触媒成分と電子供与性化合物との反応を該化合物と $MgCl_2$ とのモル比が0.01~0.8、-20~200℃で5分~6時間行う特許請求の範囲第1項に記載の製法。

とスプレー冷却法が公知である。スプレー乾燥法(特開昭49-85,999、特開昭52-38,590、特開昭58-45,206、特開昭57-198,709、特開昭59-131,806、特開昭63-289,005)では、マグネシウム化合物の水あるいはアルコール溶液を、加熱窒素気流中にスプレーし、生成した液滴から水あるいはアルコールを加熱窒素により蒸発させて、球形の固体担体粒子を得るものである。この方法では、粒子から溶剤が連続的にかつ急激に蒸発するため、粒子は多孔性で溶剤含有量が一定しない不均質なものになるという問題点があった。

また、スプレー冷却法(特表昭63-503,550)は一般式 $MgCl_2 \cdot xLOH \cdot ySKY$ のマグネシウム化合物を熔融状態で、冷却不活性液状媒体で冷却したチャンバー中にスプレーし、溶剤の蒸発なしに球形の固体担体粒子を得るものである。しかしながら、この方法で得られる担体粒子の形状は不十分な場合が多く、しかも、ハロゲン化チタン処理をする時に、粒子が壊れてしまうという問題点があった。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明はポリオレフィン用の重合固体触媒成分の製造方法に関する。さらに詳しくは、ポリオレフィン用の重合固体触媒成分において、粒径が大きく球形な固体触媒成分を製造する方法に関する。

#### 〔従来の技術及びその問題点〕

ポリオレフィン用重合触媒としては、一般的にはチーグラー・ナッタ系触媒が用いられている。この触媒系の一つとして、マグネシウム化合物を担体とする担持型触媒が公知であり、重合活性に優れた性能を示す数多くの特許が報告されている。このような担持型触媒においては、触媒粒子の形状を制御することが望ましく、そのような方法もいくつか知られてはいるが、粒径が大きく球形な固体触媒成分を得る方法としては不十分なものが多い。

そのような方法の一つとして、スプレー乾燥法

さらに、別な方法としては、担体成分の溶融物を適当な油中に乳化して球状溶融粒子を形成させ、次いでこれを冷却した炭化水素媒体中に添加して急速に固化させる懸体急冷法がある(特開昭55-135,102、特開昭55-135,103、特開昭56-67,311、特開昭59-132,929)。しかしながら、この方法において、得られた担体をアルミニウム化合物で処理しない場合には、次のハロゲン化チタン処理時に担体の粒子が破壊されてしまうことが多く、またアルミニウム化合物で処理する場合には触媒活性が低下する場合が多いという問題点があった。

本発明者は、上記の問題点を解決すべく研究を重ねた結果、マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その溶融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの蒸発なしに球形担体を得た後、その担体を特定のアルコール/ $MgCl_2$ 比まで乾燥することにより、ハロゲン化チタン処理時に

粒子の破壊がなくなり、しかも触媒活性の優れた、粒径が大きく球形の固体触媒成分が得られることを見だし、この知見にもとづいて本発明に到達した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、下記(1)～(7)の構成を有する。

(1) マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その熔融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの実質的な蒸発なしに球形固体成分を得た後、該固体成分を部分的に乾燥し、しかる後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することとを特徴とするオレフィン重合用触媒成分の製法。

(2) マグネシウム化合物とアルコール類の不活性有機溶媒中での反応を電子供与体の存在下に行つてなる前記第1項に記載の製法。

(3) マグネシウム化合物-アルコール錯体の組成

(6) 乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応を該ハロゲン化チタン中のTiと該固体成分中の $MgCl_2$ とのモル比が1～100、-20～200℃で5分～6時間反応させる前記第1項に記載の製法。

(7) 乾燥固体触媒成分と電子供与性化合物との反応を該化合物と $MgCl_2$ とのモル比が0.01～0.8、-20～200℃で5分～6時間行う前記第1項に記載の製法。

すなわち、本発明の代表的構成はマグネシウム化合物とアルコール類及び電子供与体化合物を不活性有機溶媒中で反応させて得た、一般式、 $MgCl_2 \cdot nROH \cdot pED$  (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 8.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)で表される錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その熔融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの実質的な蒸発なしに、上記組成と同じ組成を有する球形固体成分を得た後、該固体成分をその組成が一般式、 $MgCl_2 \cdot mROH \cdot pED$  (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $m=0.4 \sim$

が一般式、

$MgCl_2 \cdot nROH \cdot pED$  (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 8.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)

である前記第1項に記載の製法。

(4) 該急冷が、アルコールの実質的な蒸発を伴わず、しかも該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させることにより行い、出発原料のマグネシウム化合物-アルコール錯体と同じ組成(一般式 $MgCl_2 \cdot nROH \cdot pED$ 、但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $n=3.0 \sim 8.0$ であり、EDは電子供与体  $p=0 \sim 2.0$  である。)を有する球形固体成分を得る前記第1項に記載の製法。

(5) 部分的に乾燥した後の固体成分の組成が一般式、

$MgCl_2 \cdot mROH \cdot pED$  (但し、Rは炭素数1～10のアルキル基、 $m=0.4 \sim 2.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)

である前記第1項に記載の製法。

2.0であり、EDは電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$ である。)になるまで部分的に乾燥し、その後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することとを特徴とするオレフィン重合用触媒成分の製法である。

本発明において使用されるマグネシウム化合物は、無水塩化マグネシウムであり、市販品に含まれる程度の微量の水分を含むものであってもよい。また使用するアルコール類(一般式 $ROH$ で表われ、Rは炭素数1～10のアルキル基である。)としては、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、1-プロピルアルコール、ブチルアルコール、1-エチルヘキシルアルコール等を挙げることができる。これらの中では、エタノールが好んで用いられる。これらのアルコールを2種類以上混合して使用することもできる。

本発明に使用する不活性有機溶媒は、マグネシウム化合物、アルコール類及びこれらが反応して生成する錯体化合物に対して不活性で、しかも溶

融状態における錯体粒子の懸濁物が形成できないほど高度な親和性を示すものであってはならない。具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ケロシン及び流動パラフィンのような脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクメンのような芳香族炭化水素、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン及びジクロルベンゼンのようなハロゲン化炭化水素である。

本発明においてはマグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて錯体化合物を生成させるが、アルコール/塩化マグネシウムのモル比は、3.0~6.0の範囲である。また、後述の電子供与体をこの反応時に添加してもよく、その添加量は電子供与体/塩化マグネシウムのモル比で0~2.0の範囲である。不活性有機溶媒の使用量は、塩化マグネシウム10g 当り0.1~10L、好ましくは0.3~5Lである。反応温度及び反応時間には、特に制限はないが、温度に関しては、錯体生成反応を迅速に行わせ、引き

アルコール類の錯体が不活性有機溶媒中で乳化懸濁するに足る量存在すればよく、不活性有機溶媒中の濃度は0.01~50g / l、好ましくは0.1~30g / lの範囲である。

本発明においては、上記錯体を不活性有機溶媒中、非イオン型界面活性剤の存在下、その溶融温度以上の温度で加熱し、しかも攪拌すれば、該錯体粒子を溶融状態で含有する懸濁液を形成することができる。加熱温度は錯体が溶融する温度以上なら、特に制限はないが、好ましくは70℃以上が用いられる。乳化懸濁状態にある錯体粒子のサイズは、約1~200 $\mu$ m程度の範囲で球状の形状になっている。

上記懸濁液を急速に冷却して、アルコールの実質的な蒸発なしに球形固体成分を得ることができる。急冷する方法としては、該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させる方法が好んで用いられる。ここで用いる不活性有機溶媒としては、前に例示した不活性有機溶媒中から選択

すべき生成した錯体を溶融状態で不活性有機溶媒中に懸濁させるために70℃以上が好んで用いられる。

本発明においては、前記錯体を上述した不活性有機溶媒に懸濁させるに際して界面活性剤を存在させる。界面活性剤としては、油溶性のもので、非イオン型界面活性剤が好ましい。例えば、ソルビタン脂肪族エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル、ポリオキシエチレン脂肪族エステル等で、より具体的にはソルビタントリオレート、ソルビタントリステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンジステアレート、プロピレングリコールモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ジエチレングリコールモノステアレート、ジエチレングリコールモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノラウレート等を挙げることができる。

界面活性剤の使用量は、マグネシウム化合物と

することができる。この溶媒の温度は、溶融状態にある該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却されていれば特に制限はないが、好ましくは0℃以下に冷却して使用する。

固化した粒子は、濾過、遠心分離等の方法により分離採取することができる。得られた固体成分の組成は、原料のマグネシウム化合物-アルコール溶液と同じ組成を有しており、固体粒子の粒径は、1~150 $\mu$ m程度で球形のものが製造できる。

本発明において使用される上述の固体成分の乾燥方法は、室温での不活性ガス通気、加熱した不活性ガスの通気、あるいは減圧下での室温または加熱乾燥である。さらに、上記乾燥法を組み合わせてもよい。不活性ガスとしては、窒素が好んで用いられる。乾燥条件は、乾燥後の固体成分の組成が、 $MgCl_2 \cdot nROH \cdot pED$  (但し、Rは炭素数1~10のアルキル基、 $n=0.1\sim2.0$ であり、EDは電子供与体、 $p=0\sim2.0$ である。)の範囲に入るように選定する必要がある。

乾燥後の固体成分組成において $\eta$ が2.0より大きくなると固体粒子は次のハロゲン化チタン処理において破壊され、粒子は不定形の微粉になる。また $\eta$ が0.4より小さくなると触媒活性は大きく低下する。さらに、乾燥条件は急激なアルコールの蒸発を避けるため、乾燥温度は低温で行うのが良く、しかも乾燥時間は少なくとも2～3時間は必要である。このような条件において、好ましくは、乾燥時間は5～1,000時間、乾燥温度は室温～90℃の範囲である。

本発明において使用されるハロゲン化チタンは、具体的には、四塩化チタン、四臭化チタン、三塩化メトキシチタン、三塩化フェノキシチタン、二塩化ジメトキシチタン、塩化トリメトキシチタン等を挙げることができる。好ましくは、四塩化チタンが用いられる。上記ハロゲン化チタンは、不活性溶剤で希釈して用いてもよい。

不活性溶剤としては具体的には、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、四塩化

炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロルベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げることができる。好ましくは、1,2-ジクロロエタンが用いられる。

本発明のハロゲン化チタン処理時に(同時に)用いられる電子供与性化合物は、カルボン酸類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルデヒド類、酸無水物、アミン類、ニトリル類、ホスフィン類等である。これらの中では、エステル類が好んで用いられる。具体的には、安息香酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸フェニル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-*i*-ブチル等を挙げることができる。好ましくは、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-*i*-ブチルを用いることができる。

上記で得られた本発明の方法に係わる乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応においては、ハロゲン化チタン中のTiと固体成分中の $MgCl_2$ のモ

ル比が1～100、好ましくは3～50である。また、電子供与性化合物と固体成分中の $MgCl_2$ のモル比は、0.01～0.8、好ましくは0.05～0.7である。反応温度は、-20～200℃、好ましくは、50～150℃である。反応時間は、5分～6時間、好ましくは、10分～5時間である。この反応は、上記の反応条件内なら何回繰り返してもよく、また、その際電子供与性化合物は添加してもしなくてもよいが、少なくとも1回はいずれかの反応において添加しなければならない。

反応後、濾別またはデカンテーションにより固体を分離後、不活性炭化水素溶剤で洗浄し、未反応物あるいは副生成物等を除去する。

該洗浄の際使用する溶剤としては、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ケロシン等を挙げることができる。好ましくは、ヘキサン、ヘプタンである。かくして得られた固体触媒成分は、乾燥して、粉体の状態で保存することもできるし、上記の不活性炭化水素溶剤に懸濁させて保存することもできる。

上記で得られた固体触媒成分は、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物と組み合わせることにより、オレフィン重合用触媒とすることができる。有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリ-*i*-ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等を挙げることができる。好ましくは、トリエチルアルミニウムである。

有機ケイ素化合物としては、具体的には、メチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラ

ン、ジ-1-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等を挙げることができる。好ましくは、ジフェニルジメトキシシラン、ジ-1-ブチルジメトキシシランである。

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン1モルに対して10～1,000モル、好ましくは、50～500モルである。有機ケイ素化合物の使用量は、有機アルミニウム化合物1モルに対して0.01～2モル、好ましくは0.05～1モルである。

本発明において重合反応に用いられるオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等である。これらのオレフィンの重合においては、単独重合のみならず、他のオレフィンの1種または2種以上との共重合をも含むものである。

も可能である。ポリマー分子量を調節するためには、重合系に水素のような分子量調節剤を加えることが効果的である。

また、本発明に係る上述の触媒は、上記オレフィン類とブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、イソブレン、スチレン、シクロプロパン、シクロブテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等との共重合にも有効である。

重合は、液相中あるいは気相中で行うことができる。液相中で重合を行う場合は、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ケロシン等の不活性炭化水素溶剤を重合媒体としてもよいし、さらには液化プロピレン、液化ブテン-1等の液化オレフィンそれ自体を溶媒として用いることも可能である。

重合温度は、40～200℃、好ましくは50～150℃である。重合圧力は、大気圧～100kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは5～50kg/cm<sup>2</sup>Gである。重合は、回分式、半連続式あるいは連続式のいずれでもよいが、工業的には連続式重合が好ましい。また、重合を重合条件の異なる多段重合によって行うこと

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法を用いれば、ハロゲン化チタン処理時にも、急冷法で得られた固体成分の粒子形状は破壊されることなく、さらに触媒活性の優れた、粒径の大きなしかも球形の固体触媒成分が得られる。そしてこの触媒成分を利用した触媒をオレフィンの重合に使用することにより、粒径ならびに粒度分布の良好なポリオレフィンが得られる。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例1

##### (a) 固体触媒成分の調製

窒素置換した SUS製オートクレーブに、クロシン467g、スモイルP-55（錦松村石油社製）233g、無水MgCl<sub>2</sub>を14.3g、乾燥エタノール35.2g、エマゾールS-20（花王鋳社製、ソルビ

タンジステアレート) 8g、フタル酸ジイソブチル(DBP) 5.8mlを入れた。この混合物を攪拌しながら、100℃に加熱し溶解した。1時間攪拌後、攪拌を続けながら、内径4mmのテフロン製チューブを用いて、予め-30℃に冷却された精製ヘキサン2Lを導入してある SUS製オートクレーブに移送した。生成物を濾過により採取した後、ヘキサンで洗浄し、固体成分45gを得た。固体粒子は球形であり、粒径は10~50μmであった。分析結果から、この固体成分の組成は出発溶液と同じ  $MgCl_2 \cdot 4EtOH \cdot 0.13DBP$  であった。

得られた固体成分の内15gを室温で、155時間、2L/minの流量の窒素を用いて通気乾燥した。分析結果から、得られた乾燥固体成分の組成は  $MgCl_2 \cdot 1.5EtOH \cdot 0.13DBP$  であった。

ガラスフラスコ中において、乾燥固体成分5g、四塩化チタン 40ml、精製1,2-ジクロロエタン 80mlを混合し、攪拌しながら、100℃に加熱した後、フタル酸ジイソブチル1.7mlを加えた。100℃で2時間加熱した後、デカンテーション

した。得られたポリマーは球形で、平均粒径は1170μmであった。

#### 実施例2

##### (a) 固体触媒成分の調製

固体成分の乾燥時間を195時間にした以外は、実施例1と同様に行った。なお、乾燥後の固体成分の組成は、 $MgCl_2 \cdot 0.9EtOH \cdot 0.13DBP$  であった。

##### (b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン130gが得られ、触媒活性は6500g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の1.1重量%であり、また、嵩密度は0.34g/mlであった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は1010μmであった。

#### 実施例3

##### (a) 固体触媒成分の調製

窒素置換した SUS製オートクレーブに、ケロ

ンにより液相部を除き、再び、四塩化チタン 40ml、精製1,2-ジクロロエタン 80mlを加えた。100℃で1時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後乾燥し、固体触媒成分とした。

##### (b) オレフィン重合体の製造

窒素置換した3Lの SUS製オートクレーブに、ヘキサン 1.5L、トリエチルアルミニウム 3mmol、ジフェニルジメトキシシラン0.45mmol、固体触媒20mgを添加後、室温において全圧が1kg/cm<sup>2</sup>gになるようにプロピレンを連続的に導入し10分間重合した。その後、70℃に昇温し、水素150mlを導入した。70℃で全圧が7kg/cm<sup>2</sup>gになるようにプロピレンを連続的に導入し2時間重合した。

未反応プロピレンを排出して、濾過後、得られたポリプロピレンを乾燥した。166gが得られ、触媒活性は8300g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の0.7重量%であり、また、嵩密度は0.35g/mlであっ

た。得られたポリマーは球形で、平均粒径は1170μmであった。

1時間攪拌後、攪拌を続けながら、内径4mmのテフロン製チューブを用いて、予め-30℃に冷却された精製ヘキサン2Lを導入してある SUS製オートクレーブに移送した。生成物を濾過により採取した後、ヘキサンで洗浄し、固体成分38gを得た。固体粒子は球形であり、粒径は10~70μmであった。

また、分析結果から、この固体成分の組成は出発溶液と同じ  $MgCl_2 \cdot 4EtOH$  であった。

得られた固体成分の内15gを室温で、165時間、2L/minの流量の窒素を用いて通気乾燥した。分析結果から、得られた乾燥固体成分の組成は、 $MgCl_2 \cdot 1.4EtOH$  であった。

ガラスフラスコ中において、乾燥固体成分5g、四塩化チタン 40ml、精製1,2-ジクロロエ



タン 80ml を混合し、攪拌しながら、100℃に加熱した後、フタル酸ジイソブチル 1.7ml を加えた。100℃で2時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、再び、四塩化チタン 40ml、精製1,2-ジクロロエタン 60ml を加えた。100℃で1時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後乾燥し、固体触媒成分とした。

#### (b) オレフィン重合体の製造

窒素置換した3LのSUS製オートクレーブに、ヘキサン 1.5L、トリエチルアルミニウム 3mmol、ジフェニルジメトキシシラン 0.45mmol、固体触媒 25mg を添加後、室温において全圧が 1 kg/cm<sup>2</sup>g になるようにプロピレンを連続的に導入し、10分間重合した。その後、70℃に昇温し、水素 150ml を導入した。70℃で全圧が 7 kg/cm<sup>2</sup>g になるようにプロピレンを連続的に導入し、2時間重合した。

未反応プロピレンを排出して、減圧後、得られたポリプロピレンを乾燥した。150g が得られ、触

媒活性は 7500g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の 2.2重量%であり、また、嵩密度は 0.30g/ml であった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は 1410μm であった。

#### 比較例 1

##### (a) 固体触媒成分の調製

固体成分の乾燥時間を 540時間にした以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、乾燥後の固体成分の組成は、MgCl<sub>2</sub>・0.1EtOH・0.13DBP であった。

##### (b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン 14g が得られ、触媒活性は 700g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の 10.5重量%であり、また嵩密度は、0.31g/ml であった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は 490μm であった。

#### 比較例 2

##### (a) 固体触媒成分の調製

固体成分の乾燥時間を 31時間にした以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、乾燥後の固体成分の組成は、MgCl<sub>2</sub>・2.8EtOH・0.13DBP であった。

この乾燥固体成分を用いてハロゲン化チタン処理を行ったところ、担体は破壊されて、その形状は不定形の小さな粒子になった。

##### (b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン 82g が得られ、触媒活性は 4100g-PP/g-Cat. であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の 3.5重量%であり、また、嵩密度は 0.26g/ml であった。得られたポリマーは不定形で、平均粒径は 630μm であった。

#### 比較例 3

##### (a) 固体触媒成分の調製

窒素置換した SUS 製オートクレーブに、ケロ

シン 467ml、スモイル P-55 (錦松村石油社製) 233ml、無水 MgCl<sub>2</sub> を 14.3g、乾燥エタノール 35.2ml、エマゾール S-20 (花王株式会社、ソルビタンジステアレート) 6g、フタル酸ジイソブチル (DBP) 5.8ml を入れた。この混合物を攪拌しながら、100℃に加熱した。1時間攪拌後、攪拌を続けながら、内径 4mm のテフロン製チューブを用いて、予め -30℃に冷却された精製ヘキサン 2L を導入してある SUS 製オートクレーブに移送した。

生成物を減圧により採取した後、ヘキサンで洗浄し、固体成分 45g を得た。固体粒子は球形であり、粒径は 10~50μm であった。また、分析結果から、この乾燥固体成分の組成は出発溶液と同じ MgCl<sub>2</sub>・4EtOH・0.13DBP であった。

ガラスフラスコ中に、固体成分 10g 及びヘキサン 100ml を入れ、攪拌下 5℃でトリエチルアルミニウム 17.2ml を滴下した後、25℃で1時間攪拌し、さらに 80℃で3時間攪拌した。固体部を減圧により採取し、ヘキサンで充分洗浄した。

ガラスフラスコ中において、上記固体成分 5g、四塩化チタン 40ml、精製1,2-ジクロルエタン 50mlを混合し、攪拌しながら、100℃に加熱した後、フタル酸ジイソブチル1.7mlを加えた。

100℃で2時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、再び、四塩化チタン 40ml、精製1,2-ジクロルエタン 50mlを加えた。100℃で1時間加熱した後、デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後乾燥し、固体触媒成分とした。

#### (b) オレフィン重合体の製造

上記固体触媒を用いて実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。ポリプロピレン280gが得られ、触媒活性は1400g-PP/g-Cat.であった。ヘキサン可溶部分は、得られた全ポリプロピレン量の8.7重量%であり、また、嵩密度は0.32g/mlであった。得られたポリマーは不定形で、平均粒径は510 $\mu$ mであった。

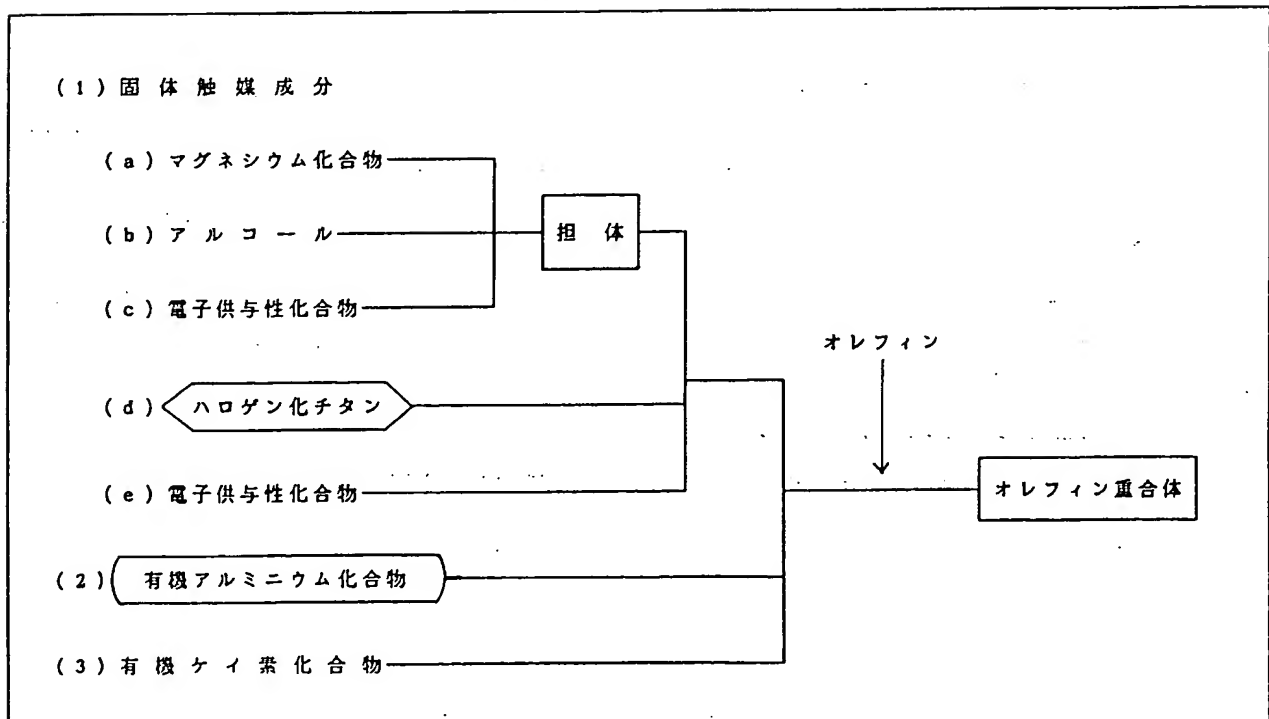
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法に係る触媒を使用するオレフィン重合体の製造工程図(フローシート)である。

以上

特許出願人 テッソ株式会社  
代理人 弁理士 佐々井 彌太郎  
同 上 野 中 克 彦

#### 第 1 図



手続補正書 (自発)

平成2年1月11日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第280,463号

## 2. 発明の名称

ポリオレフィン用重合触媒の製法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号(〒530)

(207) チッソ株式会社

代表者 野木貞雄

## 4. 代理人

東京都中央区築地4丁目4番15号(〒104)

東銀座ロイヤルハイツ403号

(8551) 弁理士 野中克彦

(電話 545-0630)

## 5. 補正命令の日付

自発補正

## 9. 添付書類

別紙 (特許請求の範囲の全文)

1通

以上

## 6. 補正により増加する請求項の数

なし

## 7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲ならびに発明の詳細な説明の各欄。

## 8. 補正の内容

明細書をつぎのように訂正します。

A. 特許請求の範囲の全文を別紙のように訂正します。

B. 発明の詳細な説明をつぎのように訂正します。

(1) 第6頁9行目の「破壊されていもう」を「破壊されてしまう」に訂正します。

(2) 第9頁5行目の「乾燥固体触媒成分」を「乾燥固体成分」に訂正します。

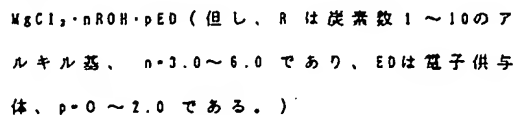
(3) 第10頁9～10行目の「ROHで表われ」を「ROHで表わされ」に訂正します。

別紙 (特許請求の範囲の全文)

(1) マグネシウム化合物とアルコール類を不活性有機溶媒中で反応させて得た錯体化合物を、非イオン性界面活性剤の存在下、その熔融温度以上の範囲で加熱攪拌し、懸濁させた溶液を急冷して、アルコールの実質的な蒸発なしに球形固体成分を得た後、該固体成分を部分的に乾燥し、しかる後該乾燥固体成分をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物で処理することを特徴とするオレフィン重合用触媒成分の製法。

(2) マグネシウム化合物とアルコール類の不活性有機溶媒中での反応を電子供与体の存在下に行つてなる特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(3) マグネシウム化合物-アルコール錯体の組成が一般式、



である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(4) 該急冷が、アルコールの実質的な蒸発を伴わ

ず、しかも該錯体粒子を固化させるに充分なほど低温に冷却された不活性有機溶媒と、該懸濁液とを速やかに接触させることにより行い、出発原料のマグネシウム化合物-アルコール錯体と同じ組成（一般式  $MgCl_2 \cdot nROH \cdot pED$ 、但し、R は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、 $n=1.0 \sim 5.0$  であり、ED は電子供与体  $p=0 \sim 2.0$  である。）を有する球形固体成分を得る特許請求の範囲第 1 項に記載の製法。

(5) 部分的に乾燥した後の固体成分の組成が一般式、

$MgCl_2 \cdot mROH \cdot pED$ （但し、R は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、 $m=0.4 \sim 2.0$  であり、ED は電子供与体、 $p=0 \sim 2.0$  である。）

である特許請求の範囲第 1 項に記載の製法。

(6) 乾燥固体成分とハロゲン化チタンとの反応を該ハロゲン化チタン中の Ti と該固体成分中の  $MgCl_2$  とのモル比が 1 ～ 100、 $-20 \sim 200^\circ C$  で 5 分 ～ 6 時間反応させる特許請求の範囲第 1 項に記載の製法。

(7) 乾燥固体成分と電子供与性化合物との反応を該化合物と  $MgCl_2$  とのモル比が 0.01 ～ 0.8、 $-20 \sim 200^\circ C$  で 5 分 ～ 6 時間行う特許請求の範囲第 1 項に記載の製法。